

# 2020 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030017

參展科別 化學

作品名稱 利用硫醇分子合成金奈米團簇應用於檢測  
自來水及游泳池水中次氯酸根

得獎獎項 大會獎：一等獎

出國正選代表：美國第 71 屆國際科技展覽會

就讀學校 臺北市立第一女子高級中學

指導教師 張煥宗、陳祖望

作者姓名 葉人甄、胡家榆

關鍵詞 金奈米團簇、次氯酸根、硫醇分子

## 作者簡介



大家好，我們是北一女中的葉人甄、胡家榆。我們從小就喜歡參加科學活動，積極探索自然科學，真的非常榮幸能在高中階段進入實驗室進行研究及學習。感謝提供我們資源及辛苦指導我們的張煥宗教授，及在我們有困難時幫助我們的實驗室學長姐，讓我們能順利完成實驗，並留下美好的回憶。

## 摘要

隨著大眾對於衛生要求的上升，許多抗菌及消毒成分被廣泛應用於水質處理中，其中次氯酸作為消毒殺菌劑大量使用於泳池及自來水的水質淨化中，然而現行標準方法測定水中有效氯所使用具危害的毒化物且步驟繁雜不利普及民生使用，發展簡便快速且靈敏的偵測方法勢在必行。本研究利用牛血清白蛋白（Bovine serum albumin, BSA）、不同的硫醇分子及金離子合成具螢光特性之硫醇修飾金奈米團簇（Thiol ligand assists BSA capped gold nanoclusters, BSA/RSH-Au NCs），探討添加不同硫醇分子對所合成之金奈米團簇於不同 pH 值及常見離子對螢光強度之影響，並利用具有最佳螢光穩定性之 2-巰基苯甲酸修飾金奈米團簇（Thiosalicylic acid assists BSA capped gold nanoclusters, BSA/TA-Au NCs），透析後進行次氯酸根檢測，其檢測線性範圍為  $0.98 \mu\text{M}$ - $1000 \mu\text{M}$ ，涵蓋法規規定游泳池水及自來水中次氯酸根之容許殘留濃度，最後此方法成功於游泳池水及自來水基質中檢測次氯酸根，分析樣品的回收率介於 94.4%-95.6%。此外，在紙上添加金奈米團簇，並加入不同濃度的次氯酸根，觀察其螢光強度的變化，期望此方法未來應用於快篩試紙塗布材料快速檢測水質中次氯酸根濃度。

## Abstract

To date, numerous detergents has been used in our daily life, especially hypochlorite mostly used as a sterilizer. However, long-term exposure or attach hypochlorite may raise health risk, while the announcement hypochlorite detection method required numerous toxic chemicals and tedious procedures, which unsuitable for daily use. It is necessary to construct a simple and rapid detection method for hypochlorite in daily use. Herein, bovine serum albumin (BSA), and a series thiol compound were applied for the synthesis of fluorescence thiol capped Au NCs. To optimize the synthesis condition, the fluorescence stability was used to evaluate the tolerance under the different pH values and ionic strengths. Afterward, the optimal Au NCs, BSA/TA-Au NCs, were selected for sensing hypochlorite in the livelihood water. The linear range of hypochlorite detection was collected from  $0.98 \mu\text{M}$  to  $1000 \mu\text{M}$ , which covers the allowable residue hypochlorite levels of tap water and pool water as required by regulations announce by EPA. Finally, the BSA/TA-Au NCs was successfully applied for the hypochlorite sensing in the complex matrix sample with high recovery from 94.4% to 95.6%. Furthermore, this method has the potential for developing as a sensing material of the paper-based hypochlorite sensor.

# 壹、前言

## 一、研究動機

隨著大眾對於衛生要求的上升，許多抗菌及消毒成分被廣泛應用於水質處理中，其中次氯酸作為消毒殺菌劑並大量用於泳池及自來水的水質淨化。當次氯酸濃度過高時，會造成鼻腔不適喉嚨痛，接觸到皮膚也會造成過敏、發炎反應或是起水泡。根據環保局（EPA）規定，自來水及游泳池水中次氯酸根含量需在 0.2-2.0ppm 之間，而食品用清潔劑中次氯酸根含量需在 200ppm 以下。然而目前測定水中有效氯之標準方法，使用具危害的毒化物，以及步驟繁雜不利普及民生使用。於是我們希望能找出快速、便宜、靈敏度高且安全的物質去檢測水質中次氯酸根的濃度。

## 二、研究目的

開發具有高螢光穩定性之硫醇修飾金奈米團簇，作為民生用水樣品中次氯酸根快速檢測試劑。

## 三、研究原理

- （一）尺寸小於 2 奈米之金奈米團簇（Gold nanoclusters, Au NCs），一般由數個至數十個原子組成，其獨特的能級分布，使其表現出特殊的螢光放光特性，近年受到科學家廣泛討論。透過在合成過程中添加不同結構之硫醇小分子，利用金與硫之間特異性的鍵結，限制金離子於還原的過程中成長的位置，有望改善過去合成金奈米團簇需消耗許多牛血清蛋白，並大幅降低合成的成本與便利性。
- （二）由於金奈米團簇之螢光特性與其特殊的粒徑分布具有密切關係，利用自由基破壞修飾於金奈米團簇表面之保護基團可造成金奈米團簇產生聚集，希望藉由此特性，利用所合成出硫醇修飾金奈米團簇開發檢測民生水樣品中次氯酸根殘留濃度之檢測試劑。

## 貳、研究方法及過程

### 一、研究設備及器材

#### (一) 實驗儀器

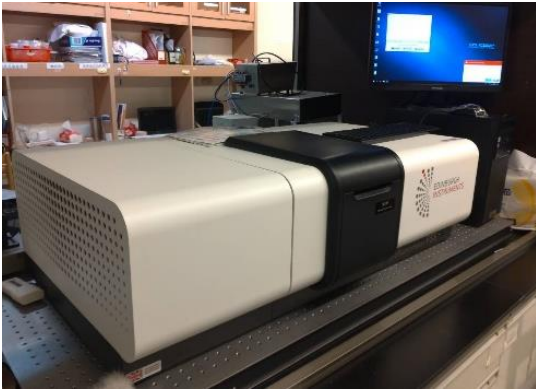
螢光光譜儀

紫外-可見光吸收光譜儀

盤式吸收螢光光譜儀

乾浴機

螢光光譜儀



紫外-可見光吸收光譜儀



盤式吸收螢光光譜儀



乾浴機



(二) 藥品

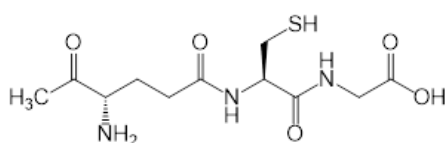
Bovine serum albumin (BSA), 牛血清蛋白

Chloroauric Acid ( $\text{HAuCl}_4$ ), 四氯金酸

Sodium hydroxide (NaOH), 氫氧化鈉

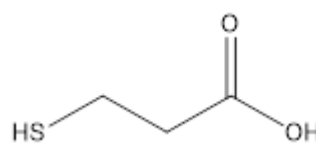
Thiol compounds:

Glutathione (GSH), 穀胱甘肽



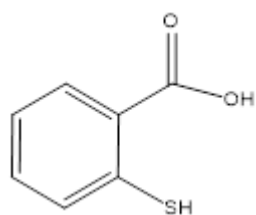
3-巯基丙酸

3-Mercaptopropionic acid, 3-MPA



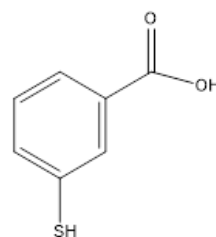
硫代水楊酸 (2-巯基苯甲酸)

Thiosalicylic acid, TA



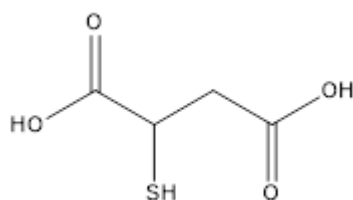
3-巯基苯甲酸

3-mercaptobenzoic acid, 3-MBA



硫代琥珀酸

3-Mercaptosuccinic acid, 3-MSA



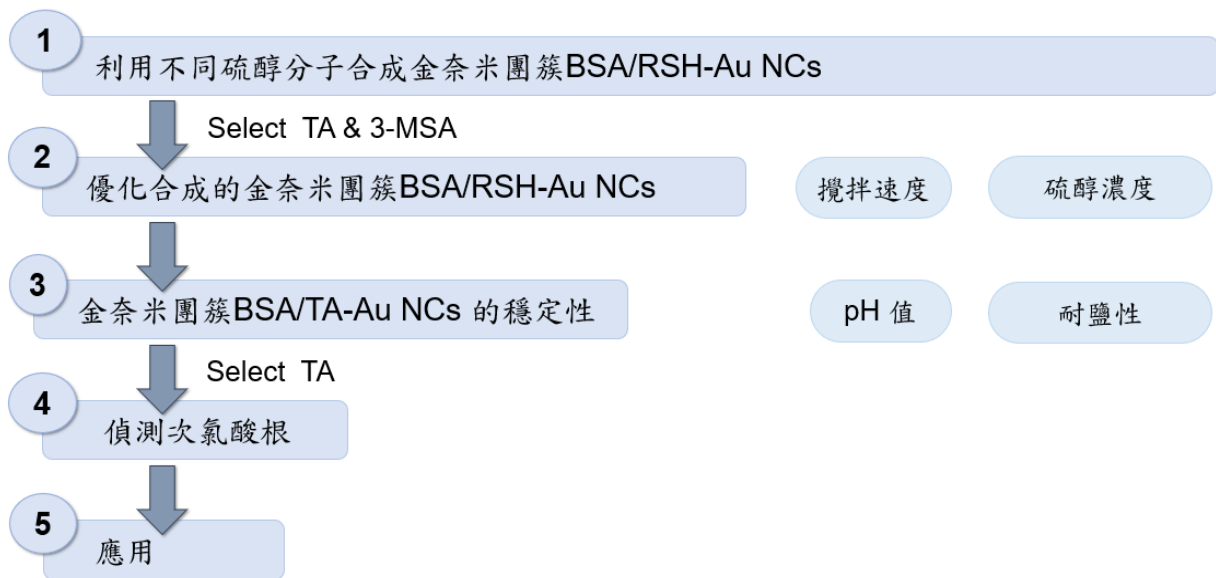
3-巯基-1-丙醇

3-Mercaptopropyl alcohol, 3-MPOL





## 二、研究方法



(一) 探討在金奈米團簇合成過程中添加不同硫醇小分子對所合成之金奈米團簇螢光強度及合成時間之影響

### 1. 合成牛血清白蛋白金屬奈米螢光團簇 (BSA-Au NCs)

- (1) 加入  $\text{HAuCl}_4$  (10mM)  $500 \mu\text{L}$  及牛血清白蛋白 BSA (1.5mM)  $250 \mu\text{L}$  於 1.5 mL 的 vial 內
- (2) 加入 NaOH (1M)  $50 \mu\text{L}$ ，攪拌 10 秒鐘，使溶液的 pH 值維持在 12 左右
- (3) 在  $70^\circ\text{C}$  環境加熱 30 分鐘，溶液顏色呈淡黃色
- (4) 稀釋 20 倍，使用螢光儀測量其螢光強度

### 2. 合成牛血清白蛋白／穀胱甘肽金屬奈米螢光團簇 (BSA/GSH-Au NCs)

- (1) 加入穀胱甘肽 GSH (12mM)  $250 \mu\text{L}$ 、牛血清白蛋白 BSA (120  $\mu\text{M}$ )  $250 \mu\text{L}$  及水  $375 \mu\text{L}$  於 1.5mL 的 vial 內
- (2) 加入  $\text{HAuCl}_4$  (20mM)  $100 \mu\text{L}$ ，並攪拌 10 秒
- (3) 加入 NaOH (1M)  $25 \mu\text{L}$ ，並快速攪拌 1 分鐘
- (4) 在  $70^\circ\text{C}$  環境加熱 30 分鐘
- (5) 稀釋 20 倍，使用螢光儀測量其螢光強度

### 3. 合成牛血清白蛋白／硫醇類分子金奈米螢光團簇 (BSA/RSH-Au NCs)

- (1) 分別加入不同的硫醇分子 (TA, 3-MPA, 3-MSA, 3-MPOL, 3-MBA) (12mM) 250  $\mu$ L、牛血清白蛋白 BSA (120  $\mu$ M) 250  $\mu$ L 及水 375  $\mu$ L 於 1.5mL 的 vial 內
- (2) 加入 H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> (20mM) 100  $\mu$ L，並攪拌 10 秒
- (3) 加入 NaOH (1M) 25  $\mu$ L，並快速攪拌 1 分鐘
- (4) 在 70°C 環境加熱，並分別在 10 分鐘、20 分鐘、30 分鐘、60 分鐘、90 分鐘、120 分鐘、900 分鐘各取出 50  $\mu$ L
- (5) 稀釋 20 倍，使用螢光儀測量其螢光強度

#### (二) 優化金奈米團簇

##### 1. 探討不加入 B S A 及改變硫醇濃度的條件下合成的金奈米團簇

- (1) 加入不同濃度的硫醇分子 (TA, 3-MSA) 250  $\mu$ L、水 625  $\mu$ L 於 1.5mL 的 vial 內
- (2) 加入 H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> (20mM) 100  $\mu$ L，並攪拌 10 秒
- (3) 加入 NaOH (1M) 25  $\mu$ L，並快速攪拌 1 分鐘
- (4) 在 70°C 環境加熱 60 分鐘 (3-MSA)、120 分鐘 (TA)
- (5) 稀釋 20 倍，使用螢光儀測量其螢光強度

硫醇分子	濃度 (mM)								加熱時間
TA	1	4	8	12	24	36	48	120	120min
3-MSA	1	4	8	12	24	36	48	120	60min

##### 2. 探討改變硫醇濃度的條件下合成金奈米團簇

- (1) 加入不同濃度的硫醇分子 (TA, 3-MSA) 250  $\mu$ L、牛血清白蛋白 BSA (120  $\mu$ M) 250  $\mu$ L 及水 375  $\mu$ L 於 1.5mL 的 vial 內
- (2) 加入 H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> (20mM) 100  $\mu$ L，並攪拌 10 秒



- (3) 加入 NaOH (1M) 25  $\mu$ L，並快速攪拌 1 分鐘
- (4) 在 70°C 環境加熱 60 分鐘 (3-MSA)、120 分鐘 (TA)
- (5) 稀釋 20 倍，使用螢光儀測量其螢光強度

硫醇分子	濃度 (mM)								加熱時間
	1	4	8	12	24	36	48	120	
TA	1	4	8	12	24	36	48	120	120min
3-MSA	1	4	8	12	24	36	48	120	60min

### 3. 探討攪拌速度對於螢光強度的影響

- (1) 加入穀胱甘肽 GSH (12mM) 250  $\mu$ L、牛血清白蛋白 BSA (120  $\mu$ M) 250  $\mu$ L 及水 375  $\mu$ L 於 1.5mL 的 vial 內
- (2) 加入 H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> (20mM) 100  $\mu$ L，並攪拌 10 秒
- (3) 加入 NaOH (1M) 25  $\mu$ L，並以不同的轉速攪拌 1 分鐘
- (4) 在 70°C 環境加熱 60 分鐘 (3-MSA)、120 分鐘 (TA)
- (5) 稀釋 20 倍，使用螢光儀測量其螢光強度

### (三) 探討合成之 BSA/RSH-Au NCs 之螢光穩定性

#### 1. 探討在不同 pH 值下 BSA/RSH-Au NCs (RSH=TA, 3-MSA) 的螢光強度變化量

- (1) 用 pH 儀配置出不同酸鹼值的緩衝溶液 (100mM)
- (2) 混和緩衝溶液 (100mM) 100  $\mu$ L 及水 850  $\mu$ L
- (3) 最後加入 50  $\mu$ L 的 BSA/RSH-Au NCs (RSH=TA, 3-MSA)，放置一小時使其完全反應
- (4) 使用螢光儀測量其螢光變化量

#### 2. 探討不同硫醇分子所合成之 BSA/RSH-Au NCs (RSH=TA, 3-MSA) 的耐鹽性

- (1) 用 pH 儀配置出中性的緩衝溶液 (pH=7)
- (2) 混和緩衝溶液 (100mM) 100  $\mu$ L 與不同濃度的 NaCl 溶液 (1 mM, 5 mM, 10 mM, 50 mM, 100 mM, 500 mM, 1 M) 850  $\mu$ L

(3) 最後加入 50  $\mu$ L 的 BSA/RSH-Au NCs (RSH=TA, 3-MSA)，放置一小時使其完全反應

(4) 使用螢光儀測量其螢光變化量

(三) 評估民生用水中常見離子對於所合成之 BSA/TA-Au NCs 的螢光干擾，並透過與不同濃度之次氯酸根反應產生螢光改變建立次氯酸根檢量線。

1. 加入水中常見離子測量其螢光穩定度

陽離子：Na<sup>+</sup>，Ca<sup>2+</sup>，K<sup>+</sup>，Mg<sup>2+</sup>

陰離子：Cl<sup>-</sup>，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>，NO<sub>3</sub><sup>-</sup>，PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>，CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>，HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

(1) 配置各種離子水溶液 (100  $\mu$ M)

(2) 在 1.5 mL 的 vial 中放置 pH 值=4, 7, 10 的緩衝溶液 (100mM) 100  $\mu$ L

(3) 再加入已配置好之離子水溶液 850  $\mu$ L

(4) 最後加入 50  $\mu$ L 的 BSA/TA-Au NCs，放置一小時使其完全反應

(5) 使用螢光儀測量其螢光變化量

2. 探討不同反應時間對 BSA/TA-Au NCs 檢測次氯酸根之影響

(1) 用 pH 儀配置出不同濃度不同酸鹼值的緩衝溶液 (100mM) (pH=2-11)

(2) 混合次氯酸根水溶液 (100  $\mu$ M) 850  $\mu$ L 與不同 pH 值的緩衝溶液 100  $\mu$ L

(3) 加入 50  $\mu$ L 的 BSA/TA-Au NCs，並分別在不同時間 (加入後 0min, 15min, 45min, 75min, 105min) 使用測量其螢光變化量

3. 在 pH=6 的酸性環境中加入不同濃度的次氯酸根探討螢光下降量

(1) 配置不同濃度的次氯酸根水溶液 (4000  $\mu$ M - 0.122  $\mu$ M, 序列稀釋)

(2) 混合緩衝溶液 (pH=6, 100mM) 100  $\mu$ L 配置之次氯酸根水溶液 850  $\mu$ L

(3) 加入 50  $\mu$ L 的 BSA/TA-AuNCs，使用測量其螢光變化量

4. 透析金奈米團簇，觀察其穩定性及螢光強度

(1) 取 BSA/TA-Au NCs 7000  $\mu$ L 放入透析膜，一定時間間隔取出 BSA/TA-Au NCs 1500  $\mu$ L

(2) 配置不同濃度的次氯酸根 (4000  $\mu$ M - 0.122  $\mu$ M, 序列稀釋)

(3) 加入緩衝溶液 (100mM, pH=6) 100  $\mu$ L, 及配置好濃度的次氯酸根 850  $\mu$ L

(4) 加入透析不同時間後的 BSA/TA-Au NCs 50  $\mu$ L, 使用螢光儀測量其螢光強度

(四) 收集民生用水樣品 (如: 自來水及泳池水), 並使用本研究開發之次氯酸根螢光探針進行檢測, 透過回收率評估所開發之方法之準確度及靈敏度。

#### 1. 檢測實際樣品的次氯酸根

(1) 混合緩衝溶液 (pH=6, 100mM) 100  $\mu$ L 及實際樣品水溶液 850  $\mu$ L 於 1.5 mL 的 vial 內

(2) 加入 BSA/TA-Au NCs 50  $\mu$ L, 使用螢光儀測量其螢光強度變化量, 進而推算樣品中的次氯酸根含量

#### 2. 測樣品回收率

(1) 加入 100  $\mu$ L 的緩衝溶液於 1.5 mL 的 vial 內

(2) 在 850  $\mu$ L 的實際樣品水溶液中加入已知濃度的次氯酸根溶液 (20  $\mu$ M) 50  $\mu$ L, 並置於 1.5mL 的 vial 內

(3) 加入 50  $\mu$ L 的金奈米團簇, 使用螢光儀測量其螢光強度變化量

#### 3. 比較環保署 (E P A) 方法及金奈米團簇檢測次氯酸根含量的差別

(1) 配置環保署方法之藥品:

##### • 緩衝液

1. 120mg  $\text{Na}_2\text{PO}_4$  + 230mg  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  + 水

2. 40mg EDTA2 鈉鹽 5mL

3. 加水至 50mL

• 過錳酸鉀 (891mg/L) : 44.55mg  $\text{KMnO}_4$  加水至 50ml

##### • D P D :

1. 秤取 DPD 50mg

2. 配置  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100  $\mu$ L + 水 300  $\mu$ L

3. 混和 1 跟 2

4. 加入 EDTA 2 鈉鹽

5. 加水至 50mL

(2) 檢量線製備：加入不同濃度的次氯酸根，找出D P D的線性範圍及檢量線

(3) 測定次氯酸根含量：取緩衝溶液  $50\ \mu\text{L}$  + 水樣  $1\text{mL}$  + D P D  $50\ \mu\text{L}$ ，用  $515\text{nm}$  波長測吸收值

4. 探討金奈米團簇在紙上的能見度及加入次氯酸根後螢光強度的變化：

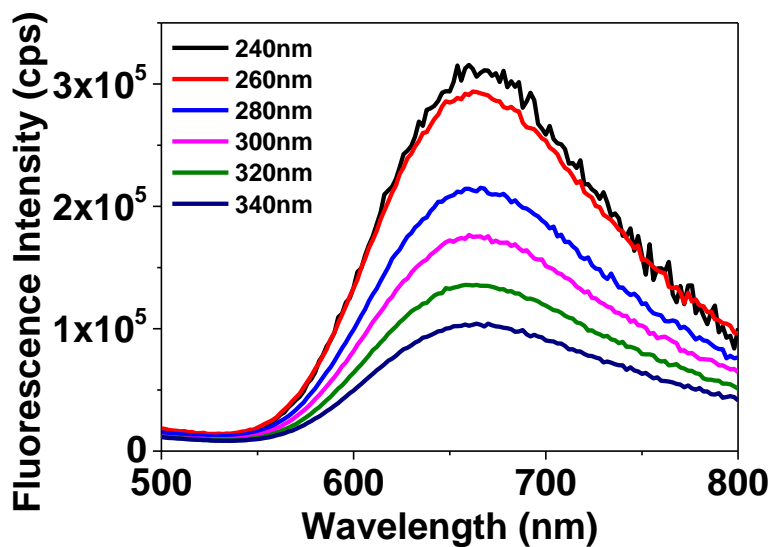
在紙上滴入金奈米團簇 BSA/TA-Au NCs 待其乾後，加入不同濃度的次氯酸根，觀察紙上的螢光強度變化。

## 參、研究結果與討論

### 【研究結果】

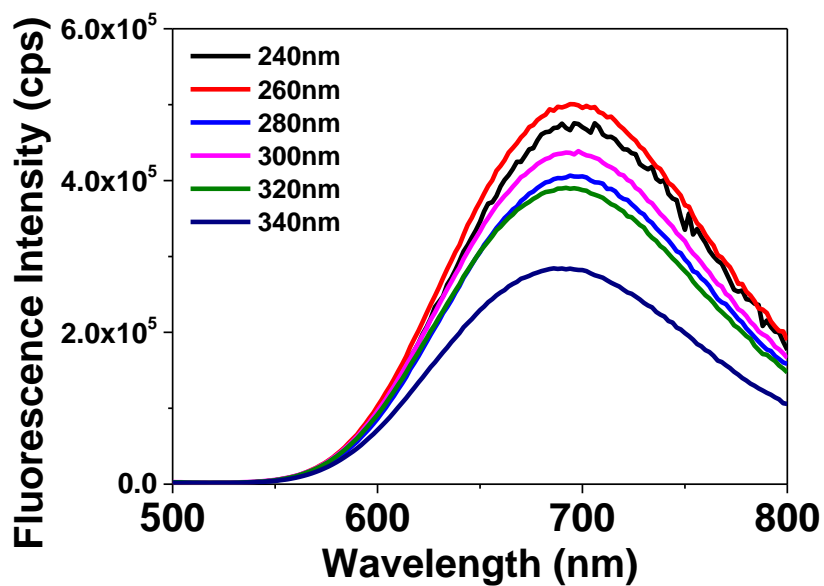
一、探討加入不同硫醇修飾金奈米團簇 (BSA/RSH -Au NCs) 對其螢光強度的影響

(一) 合成牛血清白蛋白金屬奈米螢光團簇 (BSA-Au NCs)



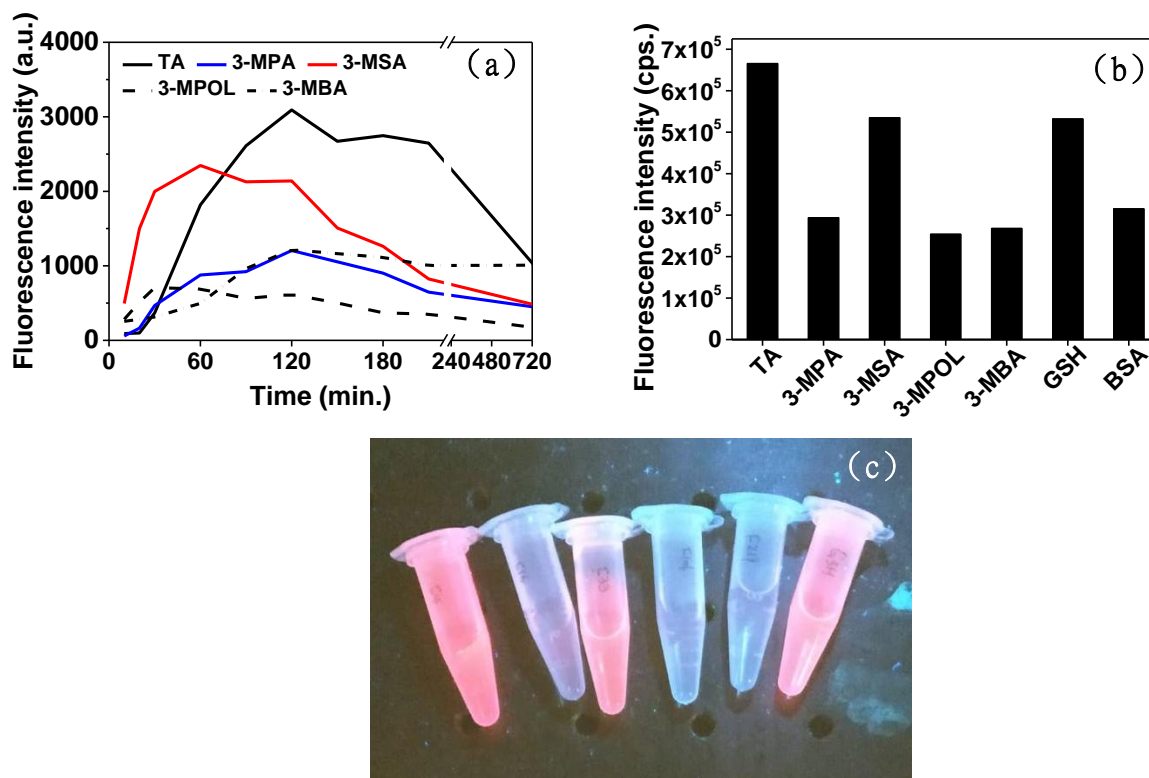
圖一 BSA-Au NCs 螢光光譜

(二) 合成牛血清白蛋白／穀胱甘肽金屬奈米螢光團簇 (BSA/GSH-Au NCs)



圖二 BSA/GSH-Au NCs 螢光光譜

(三) 合成牛血清白蛋白／硫醇類分子金奈米螢光團簇 (BSA/RSH-Au NCs)



圖三 (a) 不同 BSA/RSH-Au NCs 於不同加熱時間下螢光強度變化趨勢圖

(b) 不同 BSA/RSH-Au NCs 最佳螢光強度比較圖 (c) 紫外光照射下的螢光

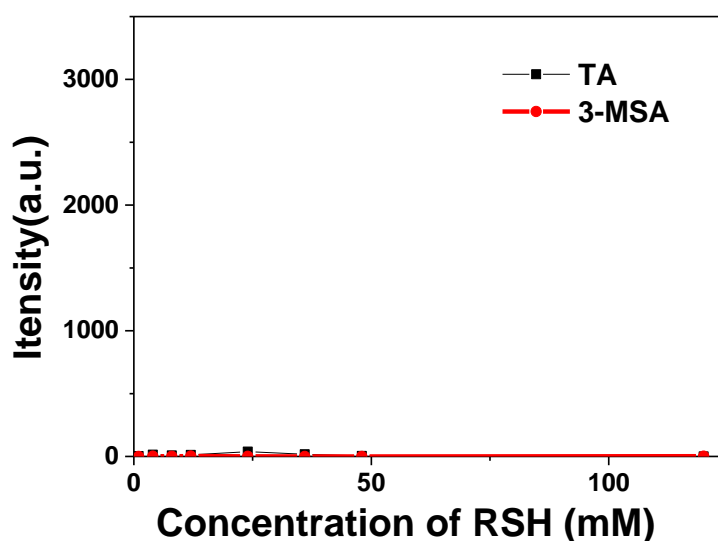
	TA	3-MPA	3-MSA	3-MPOL	3-MBA
最佳加熱時間 (min)	120	120	60	120	30
最佳螢光強度 (cps)	665935.375	294329.813	535393.5	254374.094	268335.563

表一 不同 BSA/RSH-Au NCs 的最佳加熱時間與螢光強度比較

從圖三中我們可以發現以不同硫醇分子所合成之金奈米團簇都有其最佳加熱時間，在圖 (b) 中我們列出了最佳加熱時間的螢光值進行比較，可以發現以 TA 及 3-MSA 所合之金奈米團簇，其螢光值高於 GSH，且價格較便宜。故我們選用這兩種分子進行優化及後續探討。

## 二、優化金奈米團簇

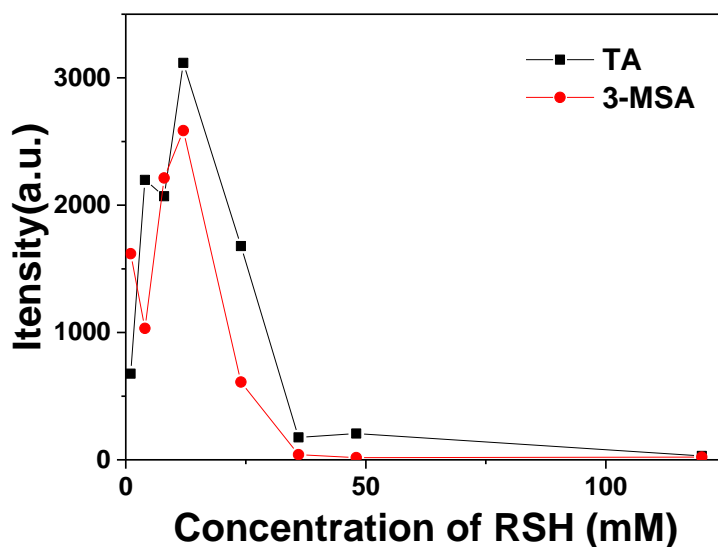
### (一) 探討不加入 B S A 並改變硫醇分子濃度合成金奈米團簇



圖四 不加入 BSA、不同濃度之硫醇分子對螢光強度的影響

在不加入 B S A 的條件下，只有硫醇分子所形成的立體障礙小，使金奈米團簇聚集成較大的分子，沒有螢光的特性。

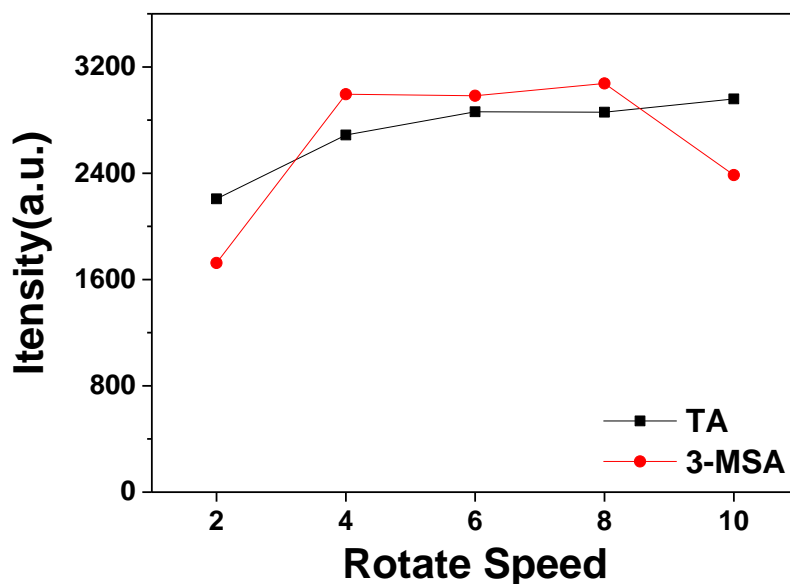
(二) 探討改變硫醇濃度的條件下合成的金奈米團簇



圖五 不同濃度之硫醇分子對螢光強度的影響

改變濃度後，我們發現 TA、3-MSA 的最佳濃度依然維持在 12mM。

(三) 探討轉速對於螢光強度的影響

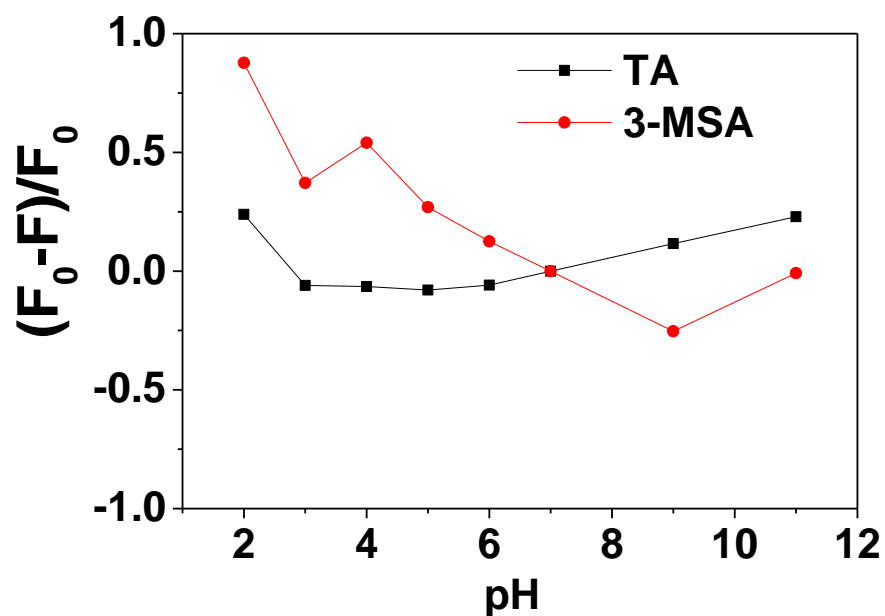


圖六 攪拌速度對螢光強度的影響

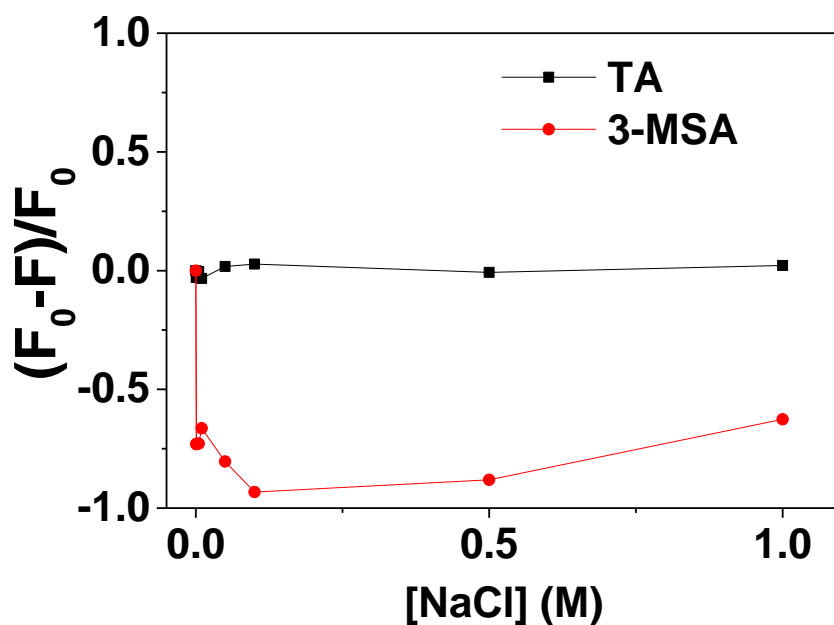
由資料可知，攪拌速度對螢光強度並沒有太大的影響。



### 三、探討合成之金奈米團簇（BSA/RSH-Au NCs）的穩定性



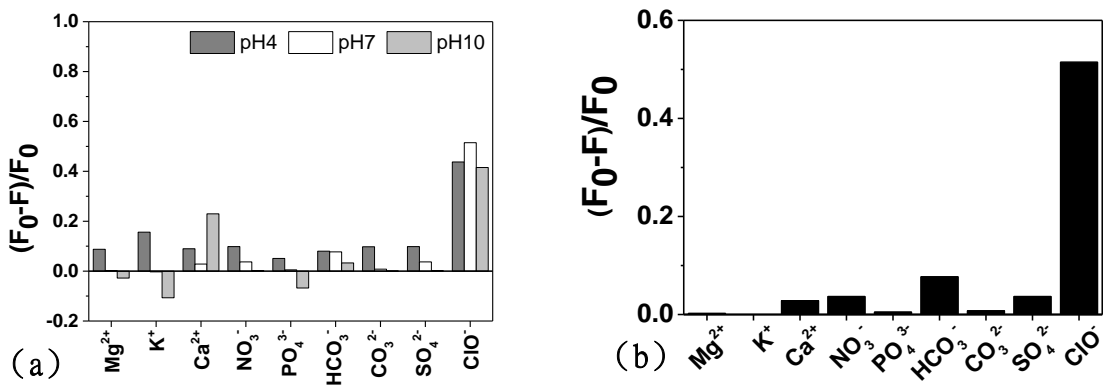
圖七 不同 pH 值下、BSA/RSH-Au NCs (RSH=TA, 3-MSA) 的螢光強度變化量  
從圖中可以看到就算酸鹼值改變，BSA/TA-Au NCs 具有良好的穩定性。



圖八 BSA/RSH-Au NCs (RSH=TA, 3-MSA) 的耐鹽性  
從圖中可以看到 TA 的耐鹽性十分佳，在 1.0M 的環境下仍不受影響。

#### 四、使用合成的金奈米團簇（BSA/TA-Au NCs）檢測不同濃度的次氯酸根對螢光強度的影響

##### （一）加入水中常見離子測量其螢光值的穩定度

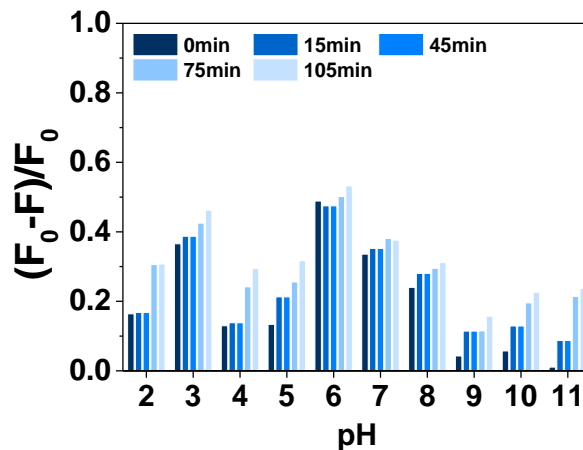


圖九 (a) 金奈米團簇在不同酸鹼環境下離子對於螢光影響

(b) 金奈米團簇在中性環境下水中常見離子對於螢光強度的影響

我們將 BSA/TA-Au NCs 加入不同 pH 值的緩衝溶液與水中常見離子，檢測螢光變化量。發現在中性環境下，離子對於螢光影響最小，且次氯酸根影響最大。

##### （二）探討不同反應時間對 BSA/TA-Au NCs 檢測次氯酸根之影響



圖十 不同 pH 值及不同反應時間下，次氯酸根對 BSA/TA-Au NCs 螢光強度的影響

從圖中我們可以看到在 pH = 6 時，金奈米團簇檢測次氯酸根的靈敏性最高，因此我們之後實驗都將環境維持在 pH = 6。從圖表中可知在加入次氯酸根後，到放置一小時，螢光值變化不大，表示次氯酸根與金奈米團簇反應快速，往後若製成檢測劑，即可快速得到結果。

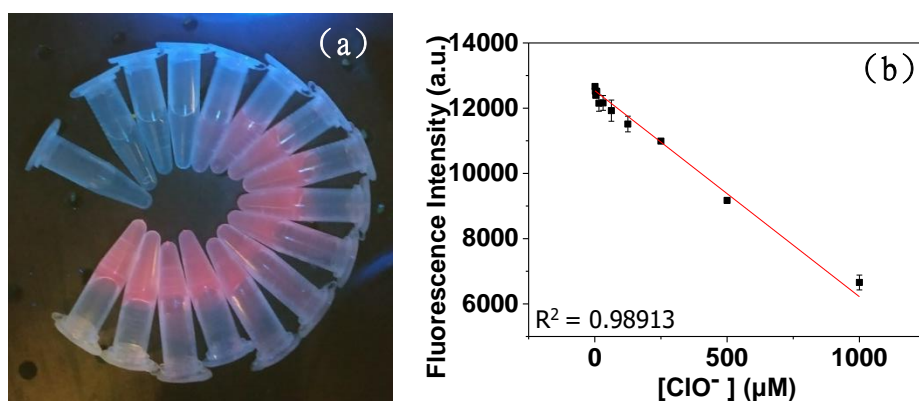
(三) 透析 BSA/TA-Au NCs，觀察其穩定性及螢光強度

透析時間 (hr)	0	1	3	5	7
螢光強度 (a.u.)	10229	11567	12944	11569	11072

表二 不同透析時間之螢光強度

我們利用孔徑 3.5kDa 的透析膜去除未反應的四氯金酸根，使螢光值增加，但由於少量的水會滲透進透析膜使螢光下降，所以過度透析反而會造成螢光下降。從表格中我們可以發現在透析三小時後有最高螢光值。

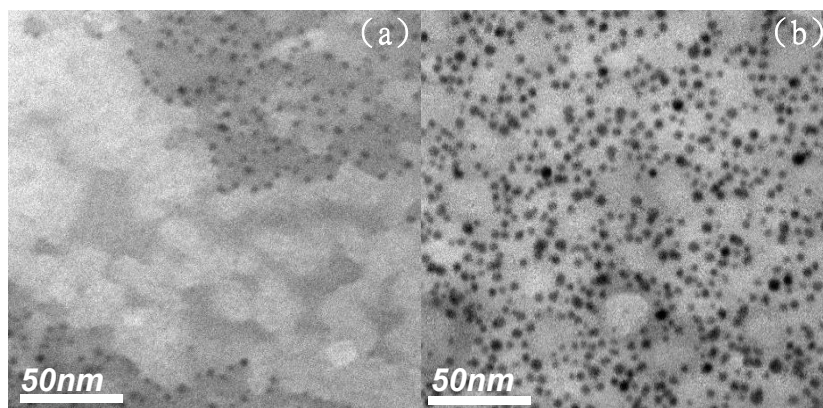
(四) 在 pH=6 的酸性環境中加入不同濃度的次氯酸根探討螢光下降量



圖十一 (a) 加入不同濃度的次氯酸根後的螢光亮度 (b) 次氯酸根檢量線

在 pH=6 的酸性環境中加入不同濃度的次氯酸根，發現螢光下降量在  $1000 \mu\text{M}$ - $0.98 \mu\text{M}$  的區間中，BSA/TA-Au NCs 的螢光下降量與濃度成比例關係，且此範圍涵蓋法規規定之泳池水及自來水中次氯酸根容許殘留濃度。所以我們的金奈米團簇 BSA/TA-Au NCs 可以檢測自來水及泳池水中的次氯酸根含量。

(五) TEM 下的金奈米團簇 BSA/TA-Au NCs



圖十二 TEM 下的 BSA/TA-Au NCs

(a) 未加入次氯酸根的金奈米團簇 (b) 加入次氯酸根的金奈米團簇

因為次氯酸根會破壞 BSA 及硫醇分子 TA 的結構，所以在加入次氯酸根後，金奈米團簇產生了聚集效應，聚集成大分子，螢光強度下降。

五、收集民生用水樣品如：自來水及泳池水樣品，並使用本研究開發之次氯酸根螢光探針進行檢測，透過回收率評估所開發之方法之準確度及靈敏度。

(一) 檢測實際樣品的次氯酸根含量：檢測實際樣品中次氯酸根含量，並計算回收率

	原始螢光值 (a.u.)	[ClO <sup>-</sup> ] (μM)	[ClO <sup>-</sup> ] (ppm)
swim	12093.99	52.84	2.72126
tap	12334.02	12.19	0.627785

表三 實際樣品之次氯酸根含量

從表中可知，自來水介於法規規定範圍之內，但游泳池水卻超出範圍

## (二) 回收率計算

Sample	Amount spike ( $\mu\text{M}$ )	Amount found ( $\mu\text{M}$ )	Recovery (%)
Tap water	20.00	19.12	95.60
Swimming pool water	20.00	18.88	94.40

表四 在真實樣品中加入已知的濃度的次氯酸根，回收率介於 94.4%-95.6%

## (三) 比較環保署 (E P A) 方法及金奈米團簇檢測次氯酸根含量的差別

$\text{ClO}^-$ ( $\mu\text{M}$ )	BSA/TA-Au NCs	DPD
Tap water	12.19 $\mu\text{M}$	3.55 $\mu\text{M}$
Swimming pool water	52.84 $\mu\text{M}$	43.55 $\mu\text{M}$

表五 BSA/TA-Au NCs 與 DPD 檢測次氯酸根比較

游泳池水的靈敏度高，偵測到的次氯酸根含量與 DPD 相近。

## (四) 探討金奈米團簇在紙上的能見度及加入次氯酸根後螢光強度的變化



圖十三 在紙上添加不同濃度的次氯酸根與金奈米團簇，由右至左濃度漸增

上圖可知濃度愈高的次氯酸根可使螢光強度下降，在紙上可見度降低，由此特性我們可以區別次氯酸根的濃度。

### 【討論】

- 一、運用不同的硫醇分子合成金奈米團簇 BSA/RSH-Au NCs 中，我們找出兩個比 GSH 便宜的硫醇分子 (TA、3-MSA) 的螢光強度比論文中的 GSH 強度還要強，不僅可以節省成本，且可以檢測水中次氯酸根的含量。
- 二、我們檢測了不同環境下對於金奈米團簇 BSA/RSH-Au NCs 螢光量值的影響，發現無論在不同 pH 值、耐鹽性 TA 的穩定性皆高於 3-MSA，於是我們選出 TA 作為後面的研究。

- 三、從 TEM 圖中，我們可以看出加入次氯酸根後奈米團簇聚集，所以螢光量值下降。
- 四、金奈米團簇 BSA/TA-Au NCs 可用於檢測次氯酸根，且螢光強度與濃度成反比關係。泳池水及自來水中允許的次氯酸根含量落在我們的線性範圍中，所以我們可以檢測的到水中的濃度。與環保局（EPA）公告之方法比較，我們的方法部會運用到有毒物質，且製備程序比較簡單。而且環保局之方法使用到的主要成分 DPD 是致癌物質，且不穩定，只能在實驗室配置及使用，無法讓人民快速檢測。而我們合成的金奈米團簇 BSA/TA-Au NCs，不僅安全且方便大家使用。
- 五、在紙上滴入金奈米團簇 BSA/TA-Au NCs 待其乾後，加入不同濃度的次氯酸根，紙上會呈現不同螢光的亮暗程度。顯示我們有辦法做成試紙的潛力。

## 肆、結論與應用

### 一、結論

- （一）利用  $120\ \mu\text{M}$  牛血清白蛋白 BSA、 $12\text{mM}$  不同硫醇分子加上  $\text{AuCl}_4^-$ ，我們成功合成出金奈米團簇，以 Thiosalicylic acid (TA) 合成之金奈米團簇具有最佳的螢光強度及穩定性（耐鹽性、耐酸鹼）。
- （二）在 pH 值為 6 時，金奈米團簇檢測次氯酸根靈敏性最高，因此本實驗皆在 pH 值為 6 的環境下檢測次氯酸根濃度。
- （三）在 pH 值為 6 時，不同濃度的次氯酸根和螢光強度呈線性關係，顯示金奈米團簇確實具有檢測次氯酸根濃度的能力，其檢測線性範圍為  $0.98\ \mu\text{M}$ - $1000\ \mu\text{M}$ ，涵蓋泳池水及自來水中次氯酸根濃度範圍。
- （四）我們測得回收率高達 95%，表示我們的金奈米團簇可在真實樣品中檢測。此外，我們也將 BSA/TA-Au NCs 添加在紙上，加入不同濃度的次氯酸根，紙上會呈現不同亮度的螢光。
- （五）我們的方法不僅無毒、且製備過程簡單安全，也能檢測出水中的次氯酸根含量，相較於環保局公告用 DPD 之檢測方法，此方法便利許多。而且因為無毒且穩定的特性，我們合出來的金奈米團簇有製成試紙且普及化的潛力，讓社會大眾能快速簡

便的知道水樣中的次氯酸根濃度是否符合安全標準。

## 二、未來展望與應用

(一) 在此研究中，我們已找出最佳合成之金奈米團簇，也了解次氯酸根對金奈米團簇螢光的影響，更實際檢測真實樣品。我們希望未來可以將金奈米團簇做成試紙，讓民眾能更方便取得，隨手一測就能測出游泳池及自來水是否有符合標準。

(二) 增加低濃度的偵測靈敏度並增加檢測食物洗潔劑。

(三) 找出快速的可逆反應使金奈米團簇可重複使用：

加入次氯酸根後，BSA 及 TA 的結構被破壞、金奈米團簇聚集導致螢光強度下降，我們希望可以找到能使螢光恢復的物質，例如加入比 B S A 便宜的蛋白質並利用其立體障礙重新讓金奈米團簇分開，使螢光重現，讓我們的試紙可以重複使用，不僅節省成本，也達到綠色化學中減少廢物、增加回收率的概念。

## 伍、參考文獻

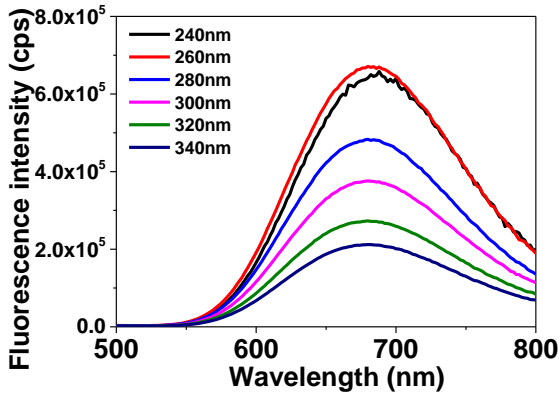
- 一、Jiajia Guo , Yan Zhang , Yeli Luo , Fei Shen, Chunyan Sun, Efficient fluorescence resonance energy transfer between oppositely charged CdTe quantum dots and gold nanoparticles for turn-on fluorescence detection of glyphosate, *Talanta*. **2014**
- 二、Xuting An, Shujuan Zhuo, Ping Zhang and Changqing Zhu, Carbon dots based turn-on fluorescent probes for oxytetracycline hydrochloride sensing, *RSC Advances*. **2015**
- 三、Bo-Yi Wua, Chia-Wei Wanga, Po-Cheng Chena, Huan-Tsung Chang (Professor) , Glutathione assisted preparation of gold nanoclusters using minimum amount of protein, *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2016**



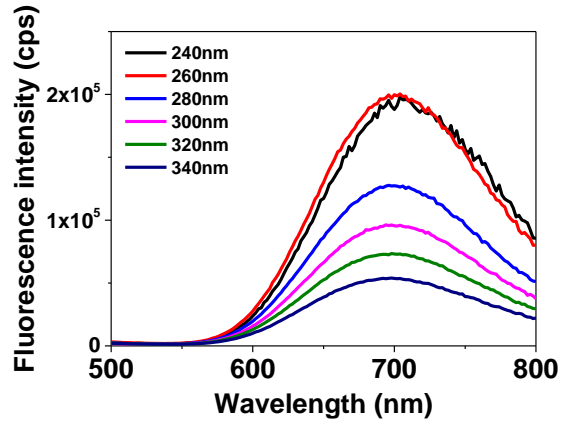
## 陸、附錄

### 一、各種硫醇分子所合成之金奈米團簇的螢光光譜

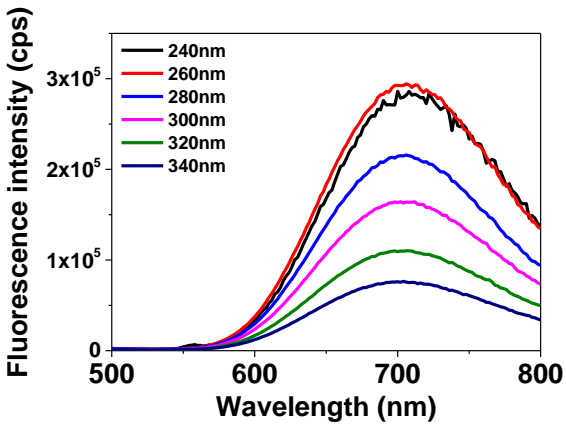
(一) BSA/TA-Au NCs



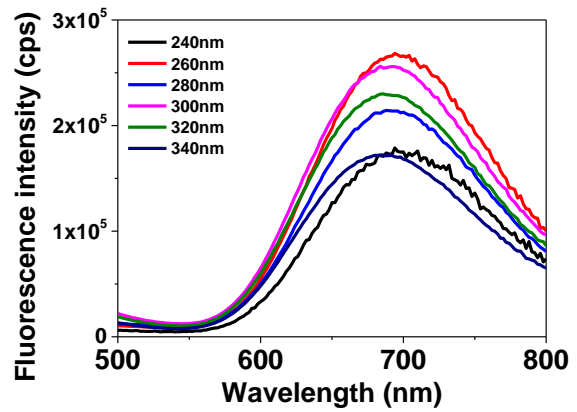
(四) BSA/3-MPOL-Au NCs



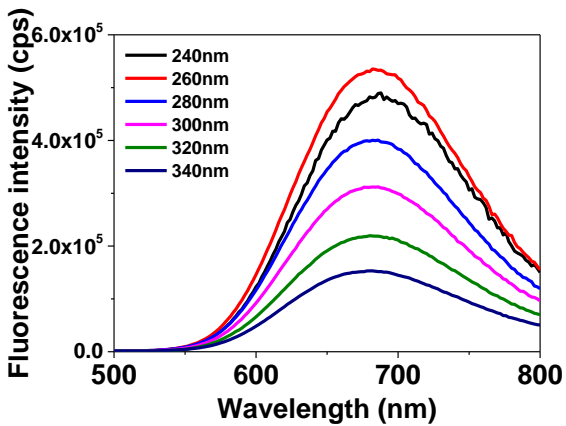
(二) BSA/3-MPA-Au NCs



(五) BSA/3-MBA-Au NCs



(三) BSA/3-MSA-Au NCs



## 【評語】 030017

因為特殊的光學性質，金奈米團簇可被使用在感測器上，利用牛血清蛋白(BSA)保護的金奈米團簇，同學們可以選擇性地檢測次氯酸根，由於次氯酸根具有環境的指標性意義，可以廣泛地被使用，目標朝一個簡易的檢測試紙邁進。